

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11216479 A**

(43) Date of publication of application: **10 . 08 . 99**

(51) Int. Cl

**C02F 1/58**  
**C02F 1/28**

(21) Application number: **10058778**

(22) Date of filing: **02 . 02 . 98**

(71) Applicant: **SEIBUTSU KANKYO SYSTEM  
KOGAKU KENKYUSHO:KK**

(72) Inventor: **NAKAMURA TSUTOMU**

**(54) COMPOSITION FOR COLLECTING PHOSPHATE ION**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a practical means for collecting and recovering phosphate ion contained in a waste water, a water of the river, the lake or the like and causing eutrophication in a form capable of reutilizing.

**SOLUTION:** The practical means for collecting phosphate ion in the water in the form capable of reutilizing

i.e., as calcium phosphate is carried out by allowing a powder of bentonite of a clay containing montmorillonite as a main clay mineral and calcium carbonate to react with a water soluble high polymer such as a polyvinyl alcohol to prepare a water resistant granular composition, charging the water resistant granular composition into a column or a net like bag and bringing it into contact with the water containing phosphate ion such as the waste water, the water of the river, the lake or the lake.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-216479

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 2 F 1/58  
1/28

C 0 2 F 1/58  
1/28

R  
P

審査請求 未請求 請求項の数 1 書面 (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平10-58778

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月2日

(71) 出願人 593143485

株式会社生物環境システム工学研究所  
京都市左京区北白川山ノ元町35番地の8

(72) 発明者 中村 務

京都市左京区北白川山ノ元町35番地の8

(54) 【発明の名称】 リン酸イオン捕集用組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、排水、河川、湖沼等の水中に含まれ、富栄養化の原因になるリン酸イオンを再利用可能な形で捕集回収する実用手段を提供することである。

【構成】 本発明が提供する水中のリン酸イオンを再利用可能な形で捕集回収する実用手段は、モンモリロナイトを主粘土鉱物とする粘土であるベントナトと炭酸カルシウムの粉末をポリビニルアルコール等の水溶性高分子化合物と反応させて、耐水性の粒状組成物を作り、その耐水性粒状組成物をカラムまたは網の袋に入れて排水、河川、湖沼等のリン酸イオンを含む水と接触させることで、これら水中のリン酸イオンを再利用可能なリン酸カルシウム塩という形で捕集するものである。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** モンモリロナイトを主粘土鉱物とする粘土であるベントナイトと粉末の炭酸カルシウムの混合物に、水溶性高分子化合物の水溶液を加え、造粒または造粒せずに乾燥し、耐水性にした後、砕きまたは砕かずに粒状にした、水中のリン酸イオン捕集用組成物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、水中のリン酸イオンを再利用可能な形で回収する組成物に関するものであり、環境保護、農業の分野で利用されるものである。

**【0002】**

**【従来の技術】** 従来、鉄材を排水中に浸漬して、鉄表面から溶出する鉄イオンと排水中のリン酸イオンを結合させて難溶性のリン酸鉄塩として沈殿させる方法が提案されている。この方法では、貴重な資源としてのリン酸の回収・再利用は考えられていない。従来、排水中は勿論、河川、湖沼に存在し、富栄養価をもたらす、水質の悪化の主原因の一つになっているリン酸イオンを再利用可能な形で回収する実用的方法は存在しない。

**【0003】**

**【発明が解決しようとする課題】** 従来実用技術として存在しない、排水、河川、湖沼中のリン酸イオンを再利用可能な形で捕集、回収する方法を提供することを課題とした。

**【0004】**

**【課題を解決するための手段】** 前述の課題を解決するための手段について鋭意研究した結果、本発明者が到達した手段は、モンモリロナイトを主粘土鉱物とする粘土であるベントナイトと炭酸カルシウム粉末の混合物と水溶性高分子化合物より成る、耐水性複合体の粒状組成物を用いて、水中のリン酸イオンを捕集する方法である。本発明について更に詳しく説明すると、ベントナイトと炭酸カルシウム粉末の混合物に水溶性高分子化合物の水溶液を加えて混合した後、造粒して乾燥し耐水性の粒状組成物を得る方法を探っても良く、また、ベントナイトと炭酸カルシウム粉末の混合物に水溶性高分子化合物の水溶液を加え混合した後、乾燥したものを砕いて、耐水性の粒状組成物を得る方法を採用しても良い。粒状組成物の粒径は1.0mmから5.0mm位が扱い易いが、この範囲に限るものではない。また、予めベントナイトと炭酸カルシウム粉末の水懸濁液を作っておいて、その中へ水溶性高分子化合物の水溶液を加える方法を採用して、反応物を造粒-乾燥、または、乾燥-粉碎工程をととしても、目的とする耐水性の粒状組成物が得られる。乾燥の方法としては、通常の加熱乾燥、熱風乾燥の他、凍結乾燥を採用することが可能である。

**【0005】** 本発明による、水中のリン酸イオン捕集用の粒状組成物中に含まれるベントナイトの割合は98.5から55.0重量%で、残りの部分が炭酸カルシウム

ム粉末と水溶性高分子化合物である。使用するベントナイトの置換性カチオンはNaイオンでもCaイオンでも良い。ただ、ベントナイトの陽イオン交換能は、50mg当量/100g・粘土以上であることが望ましい。炭酸カルシウム粉末の量は、1.0から54.0重量%の範囲で粒状組成物に含まれるが、特に、1.0から25.0重量%含まれたものが取り扱い上良い。また、炭酸カルシウム粉末の粒径は、100メッシュのフルイをとおしたものが望ましいが、その範囲に限らない。バインダーとしての水溶性高分子化合物としては、ポリビニルアルコールとそのシラノール変性物が、粒状組成物に耐水性を付与するのに優れているものである。水溶性高分子化合物が粒状組成物の中に含まれる割合は、0.5から5.0重量%が良い。バインダーの含量は、粒状組成物の膨潤度に関わる。バインダーとしての水溶性高分子化合物としては、上述のポリビニルアルコール系以外に、ポリアクリル酸ソーダ、アルギン酸ソーダ等のポリアニオン系水溶性化合物をポリビニルアルコール系化合物に混合して用いても良い。

**【0006】**

**【作用】** 次に、本発明の作用について説明する。1940年代のわが国の環境保護政策により、排水中のBOD、COD値が規制され、河川、湖沼、港湾水域での水質の汚染度は大きく進まなくなっている。しかし、河川、湖沼に関するかぎり、窒素化合物やリン化合物による富栄養価は進んでいるといえる。それをリン酸イオンに関していうと、有効に水中から除去する実用的な方法が無いのが現状である。また、リン酸イオンは植物に必須のものであるが、資源としては限られており貴重なものである。また、リン酸イオンが自然条件下で植物に利用されるのは、1価か2価のカチオンとの化合物であり、鉄やアルミニウムとの化合物は植物には利用され難いのである。それ故、水中のリン酸イオンを回収する際、それが再利用を目的とするならば、1価か2価のカチオンとの化合物と言う形をとる事が望ましい。幸い、リン酸イオンはカルシウムイオンと反応して容易に、リン酸カルシウム塩を作り、このものはアルカリ性下では、水に難溶性である。本発明者が発明したリン酸イオン捕集用の粒状組成物は、その中にリン酸イオンをカルシウム塩の形で捕集する。そして、この粒状組成物の中では、pHが常にアルカリ側に保たれているので、捕集されたリン酸カルシウム塩は水に溶けずに回収されるのである。回収されたリン酸カルシウム塩を含む粒状組成物は、リン酸肥料として、また、土壌改良材として有効利用できるのである。

**【0007】**

**【実施例】** 1. 陽イオン交換能が66mg当量/100gのCa-ベントナイトの20%水懸濁液を500ml作成し、それに100メッシュのフルイをとおした炭酸カルシウム粉末2gを入れ良く混合した後、重合度1

10

20

30

40

50

700、鹼化度98mol%のポリビニルアルコールの10%水溶液を30ml加え混合、反応させて後、反応物をプラスチックのバットに、厚さ1cmになるように流し込み、60℃の熱風乾燥機で乾燥した。この乾燥物を砕き、フルイにかけて粒径2.0mmから5.0mmの耐水性粒状組成物を約70g得た。これを組成物1とした。

2. 陽イオン交換能が66mg当量/100gのCa-ベントナイトの20%水懸濁液を500ml作成し、それに100メッシュのふるいとおした炭酸カルシウム粉末20gを入れ良く混合した後、実施例1で使

用したポリビニルアルコールの10%水溶液を50ml加え混合、反応させた。後は、実施例1と同じ工程を採って、耐水性粒状組成物約65gを得た。これを組成物2とした。

3. 実施例1で使

用したのと同じCa-ベントナイト100gと矢張り実施例1で使

用したのと同じ炭酸カルシウム粉末8gを1000mlのビーカーに入れ粉末同

意で混合し、それに実施例1で使

用したのと同じポリビニルアルコールの2%水溶液を150ml加えて良く

混合し反応させた後、凍結乾燥をした。この凍結乾燥物を砕き、フルイにかけて粒径2.0mmから5.0mm

の耐水性粒状組成物を約75g得た。これを組成物3とした。

4. 実施例2と同じ手順でサンプルを調製する際に、炭酸カルシウム粉末を加えずに耐水性粒状組成物を作

り、それを組成物4とした。

5. 実施例1と同じ手順でサンプルを調製する際に、バインダーとしてのポリビニルアルコール水溶液を加えず粒状組成物を作り、それを組成物5とした。

6. 実施例1、2、3、4、5で作成した組成物1、2、3、4、5を1mmの目のナイロン製の網をコックの上に敷いた50ml容ビュレットに25gずつ入れ、その上にもナイロン製の網を入れて組成物の表面を覆った。各ビュレットにpH7.0の脱塩水を30mlずつ注ぎ込み、室温で24時間置いた後、コックを開いて水を流し出した。この際、組成物5は、粒状状態を消失してしまい、その後のリン酸イオンの捕集実験には適さなくなったので実験系から除外した。次に、水を抜いた各ビュレットにリン酸イオン濃度が6.0ppmになるように調製したリン酸第一カリ水溶液を30mlずつ注ぎ込み5分間静置した後、コックを調節して、5から6分かけて、リン酸塩水溶液を滴下させて回収し、そのリン酸イオン濃度を比色法(Deniges法)で測定した。繰り返し実験では、注ぎ込んだリン酸塩水溶液をビュレットから滴下し回収が終わると、直ぐに新しいリン酸第一カリの水溶液30mlをビュレットに注ぎ込み、5分間静置した後5から6分かけて耐水性粒状組成物層を通過した液を回収し、そのリン酸イオン濃度の測定に供した。リン酸イオンの繰り返し捕集実験は3回行ったが、その結果を表1に示した。

表 1  
耐水性粒状組成物のリン酸イオンの繰り返し捕集能  
- 流出液のリン酸イオン濃度 - (ppm)

組成物	繰り返し回数 (回目)		
	1	2	3
1	0.1	2.0	4.3
2	0.1	1.5	2.1
3	0.1	0.6	1.2
4	0.1	5.4	5.7

表1の結果から明らかなように本発明による、水中のリン酸イオン捕集用粒状組成物は水中のリン酸イオンを効率良く捕集回収出来ることが分かった。

7. 各粒状組成物25gをそれぞれ200ml容ビーカーに入れ、実施例5で用いたリン酸第一カリの水溶液を90ml加え、スターラーで1時間かき混ぜたのち、各区ビーカーの上澄液を採取してそのリン酸イオン濃度を測定した結果、組成物1、2、3、4すべての試験区で、リン酸イオン濃度は0.1ppmであった。

【0008】

【発明の効果】実施例で示したように、本発明は水中の※

※リン酸イオンを再利用可能な、リン酸カルシウム塩という形で捕集する耐水性粒状組成物を提供することが出来た。この耐水性粒状組成物を充填したカラムに、リン酸イオンを含む排水を流すことで、排水中のリン酸イオンを捕集することができる。また、この耐水性粒状組成物を網の袋に入れて河川に設置することで、河川に含まれるリン酸イオンが捕集出来る。また、網の袋を船の後ろに吊るして、湖沼を巡ることにより、湖沼の水に含まれるリン酸イオンが捕集回収可能なことが実施例の結果から分かった。